N° D'ORDRE :

7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences
de l'Université de Besançon

PAR

M. Paul BRUÈRE
Pharmacien Major de 1re classe de l'Armée
Docteur en Pharmacie de l'Université de Paris

1re Thèse. — Contribution à l'étude des dérivés ammoniés du Chlorure de Zirconium.

2e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 AVRIL 1919, *devant la Commission d'examen.*

MM. FOURNIER, *Président.*
BOUTROUX, CHAUVENET } *Examinateurs.*

J.-B. BAILLIÈRE & FILS
19, RUE HAUTEFEUILLE
—
PARIS

N° D'ORDRE :

7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences
de l'Université de Besançon

PAR

M. Paul BRUÈRE
Pharmacien Major de 1re classe de l'Armée
Docteur en Pharmacie de l'Université de Paris

1re Thèse. — Contribution à l'étude des dérivés ammoniés du Chlorure de Zirconium.

2e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *1919, devant la Commission d'examen.*

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. FOURNIER, *Président.*
BOUTROUX, CHAUVENET } *Examinateurs.*

J.-B. BAILLIÈRE & FILS
19, rue Hautefeuille
—
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. Fournier (✠ I, ✠). Av. de Fontaine-Argent, 10.

Doyens honoraires

M. Boutroux (✠ I.). A la Chaille-Saint-Claude.
M. Magnin (✠, ✠ I.). Rue Proudhon, 8.

Assesseur

M. Andrade (✠ I.). Villas Bisontines, 3.

Professeurs

M. Lebeuf (✠, ✠ I.), *Astronomie.* A l'Observatoire.
M. Traynard (✠ A.), *Calcul différentiel et intégral.* Rue Charles-Nodier, 8.
M. Andrade (✠ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.* Villas Bisontines, 3.
M. Boutroux (✠ I.), doyen honoraire. *Chimie générale.* A la Chaille-Saint-Claude.
M. Tissier (✠, ✠ I.), *Chimie appliquée.* (En congé.) Rue du Vieux-Colombier, 9, à Paris.
M. Chauvenet (✠ A.), chargé du cours. Rue Mairet, 2.
M. Fournier (✠ I., ✠), *Géologie et Minéralogie.* Avenue de Fontaine-Argent, 10.
M. Charbonnel-Salle (✠ I.), *Zoologie.* Rue des Granges, 72.
M. Magnin (✠, ✠ I.), doyen honoraire. *Botanique.* Rue Proudhon, 8.
M. Parmentier (✠ I., ✠ O.), *Botanique agricole.* Rue Gambetta, 1.
M. X., *Chronométrie.*
M. Chaudier (✠ I.), *Physique.*

Professeurs honoraires

M. Joubin (O. ✠, ✠ I.), recteur de l'Académie de Lyon.

Chargés de cours complémentaires

M. Andrade (✠ I.), *Mathématiques générales.* Villas Bisontines, 3.
M. Suffren (✠ I.), secrétaire.

A

M. Ed. CHAUVENET

Chargé de Cours a la Faculté des Sciences
de Besançon

Hommage de vive reconnaissance
et de sincère attachement.

A

M. Le Docteur L. BARTHE

Professeur a l'Université de Bordeaux

Pharmacien Principal de l'armée

Adjoint au Directeur du Service de Santé de la 18e Région

Hommage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.

A

MES MAITRES DE L'UNIVERSITÉ ET DE L'ARMÉE

A MES PARENTS

A MES AMIS

En témoignage de mes sentiments reconnaissants, affectueux et dévoués.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS AMMONIÉS DU CHLORURE DE ZIRCONIUM

INTRODUCTION

Les composés ammoniés que l'on peut obtenir en faisant agir le gaz ammoniac sec, sur le chlorure de zirconium anhydre, ont été mal étudiés.

D'après Paijkull (1) et Mattews (2), $ZrCl^4$ absorberait à froid deux molécules de NH^3, tandis qu'à chaud il en fixerait quatre ; et, selon Mattews, si l'on soumet $ZrCl^4$ (en suspension dans l'éther anhydre) à l'action de NH^3, il y aurait fixation de huit molécules de ce gaz.

D'autre part, Mallet (3), Wöhler (4) et Mattews (5) ont signalé l'existence de deux azotures de zirconium Zr^2N^3 et Zr^3N^8. *A priori* l'existence de ces combinaisons, dont la composition se trouve en désaccord avec la tétravalence constante du zirconium, paraît douteuse ; l'azoture de cet élément devrait être logiquement Zr^3N^4.

Les résultats précédents — formation à froid d'un dérivé à $2\,NH^3$ et à chaud d'un dérivé à $4\,NH^3$, ainsi que la description de deux azotures de composition douteuse — m'ont conduit à reprendre l'étude des composés ammoniés du chlorure de zirconium et des azotures de cet élément. Enfin il m'a paru intéressant de rapprocher le zirconium du thorium et de rechercher si, comme le thorium, il est susceptible de donner naissance à l'amidure et à l'imidure.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon, sous la direction de M. Ed. Chauvenet, Chargé de Cours ; nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer pendant le cours de nos travaux et pour la part directe qu'il a bien voulu prendre à la dernière partie de notre étude, à la suite de notre affectation au laboratoire de la V^e^ armée.

(1) Paijkull, *B. Soc. chem.*, 20-65..., 1873.
(2) Merrit Mattews, *J. Am. chemic. Soc.*, 20..., 1898.
(3) Mallet, *Am. J. Soc.*, t. 28, 1859, p. 346.
(4) Wöhler, *Ann. chem. Pogg.*, t. 48, 1839, p. 94.
(5) Mattews, *J. Am. chemic. Soc.*, 1898.

CHAPITRE I

PREMIÈRE PARTIE

I. — Préparation du chlorure de zirconium anhydre $ZrCl^4$ et du gaz ammoniac NH^3 rigoureusement sec.

1. — Il était indispensable pour nos opérations de ne faire entrer en réaction que des produits purs, absolument anhydres de façon à éviter la formation des hydrates du chlorure de zirconyle (1) (oxychlorures hydratés $ZrOCl^2$, $x H^2O$) que donne $ZrCl^4$, en présence des moindres traces d'humidité, avec production d'acide chlorhydrique :

$$ZrCl^4 + n H^2O = ZrO Cl^2, (n-1) H^2O + 2 H Cl$$

Les solutions fortement acides au tournesol de ces oxychlorures, traitées par un excès d'ammoniaque, laissent déposer un précipité blanc, volumineux, de zircone hydratée $Zr(OH)^4$ d'aspect gélatineux, insoluble dans un excès de réactif :

$$ZrOCl^2, n H^2O + 2 NH^4.OH = Zr(OH)^4 + 2 NH^4 Cl + (n-2) H^2O$$

Ce précipité séparé par filtration et lavage du chlorure d'ammonium en solution, séché puis calciné au rouge, permet de régénérer à volonté la zircone anhydre ZrO^2 qui a servi de point de départ à nos opérations :

$$Zr(OH)^4 = ZrO^2 + 2 H^2O$$

Cet oxyde est blanc, amorphe ou semi-cristallin, très dur, inaltérable à l'air ; son point de fusion est très élevé. Le poids moléculaire, établi d'après les chiffres de la Commission internationale des poids atomiques de 1910 (2), est de 122,6 pour $Zr = 90,6$ et $O = 16$.

2. — La zircone anhydre chauffée vers 450° à 500° dans un courant d'oxychlorure de carbone, se transforme intégralement en chlorure de zirconium volatil et anhydre qui se sublime — sans traces

---

(1) Valeurs de $x = 2$; 3.5 ; 6 et 8. — Ed. Chauvenet, *C. R. Ac. Sc.*, 1912, t. 154, p. 821.

(2) MM. F. W. Clarke ; W. Ostwald ; T. E. Thorpe et G. Urbain.

d'oxychlorures — vers les parties froides du tube dans lequel s'opère la réaction :

$$ZrO^2 + 2\,COCl^2 = ZrCl^4 + 2\,CO^2$$

Ce procédé pratique de préparation est indiqué dans la méthode générale de chloruration par le phosgène de M. Ed. Chauvenet (1) ; nous l'avons appliqué à diverses reprises dans les conditions suivantes :

Dans un tube en porcelaine réfractaire, disposé horizontalement sur une petite grille à analyse, on a introduit une petite nacelle en porcelaine remplie de ZrO^2 pulvérisé et récemment calciné ; on a repéré exactement par deux traits la position de la nacelle placée dans la partie médiane. A l'une de ses extrémités, ce tube a été relié à une colonne à dessécher les gaz, remplie de couches alternantes de ponce sulfurique et d'anhydride phosphorique ; une bombe de phosgène du commerce avec détendeur a été utilisée comme générateur de $COCl^2$.

L'autre extrémité de ce tube de porcelaine a été fermée par un bouchon de caoutchouc, traversé par un gros tube de verre courbé à angle droit et relié lui-même avec un récipient vide isolateur, en communication avec un flacon à dégagement contenant de l'eau et destiné à surveiller le débit de la bombe.

L'appareil a été terminé par un long tube de verre, engagé dans la hotte de tirage, pour assurer le départ des gaz résiduels toxiques.

Avant chaque opération l'air était complètement expulsé ; d'autre part la flamme n'était maintenue que dans la région repérée de la nacelle de façon à atteindre en ce point 450° à 500°, température optima à laquelle s'opère la chloruration de la zircone anhydre.

Dans ces conditions, et avec un courant de $COCl^2$ très lent, $ZrCl^4$ volatil se condense vers les extrémités plus froides du tube de porcelaine ; l'entraînement dans le gros tube de verre est très restreint et les obstructions ne sont pas à redouter.

Le rendement utile de chaque opération a donné en $ZrCl^4$ une moyenne de 175 % du ZrO^2 mis en expérience, avec une vitesse de transformation atteignant par heure le quart de la prise d'essai (2).

---

(1) Ed. Chauvenet, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, t. 152, p. 87 et 250.

(2) Pour 20 gr. de ZrO^2 placés dans la nacelle, le rendement utile a été en moyenne de 35 gr. de $ZrCl^4$ avec une durée d'expérience de 5 heures.

Le rendement théorique est de 37 gr. 56, soit 187,83 % du ZrO^2 mis en expérience.

On n'a recueilli en flacons étuvés, à fermeture émeri, que les parties cristallines ou semi-pulvérulentes qu'il a été possible de soustraire rapidement à l'humidité de l'air ; le surplus — correspondant au rendement théorique, soit 13 °/₀ — entraîné dans l'appareil, ou adhérent au tube de porcelaine, a été recueilli à part et régénéré suivant le cycle précédemment décrit, en vue d'opérations ultérieures.

3. — J'ai soumis à l'analyse chaque série de $ZrCl^4$ obtenu par chloruration de la zircone anhydre ; à cet effet j'ai prélevé rapidement au trébuchet environ 2 grammes de chacune des prises d'essai, dans un petit vase en cristal à fermeture émeri, puis j'ai déterminé par double pesée l'équilibre du système.

Soit pour la série Mai 1917 : 20 ⇄ vase bouché $+ p +$ 3.682.

J'ai versé rapidement le contenu du petit vase (en ayant soin de le refermer immédiatement) dans une fiole jaugée de 100 cm³ à moitié remplie d'eau distillée, dont j'ai complété ultérieurement le volume à $+15°$ après refroidissement.

Après avoir équilibré à nouveau le petit vase par double pesée, j'ai noté le poids de la prise d'essai :

Seconde pesée	20 ⇄	vase bouché vide +	5.558
Première pesée	20 ⇄	vase bouché $+ p +$	3.682
Poids de la prise d'essai de $ZrCl^4$....		$p =$	1.876

A. *Dosage du zirconium.* — A 20 cm³ de solution, mesurés dans un vase à précipité, j'ai ajouté 20 cm³ d'eau distillée puis un excès d'ammoniaque jusqu'à réaction franchement alcaline ; j'ai recueilli le précipité sur filtre de Duren et après lavage, jusqu'à réaction neutre au tournesol, j'ai opéré la dessiccation à l'étuve ; après avoir séparé sur un papier glacé le précipité corné du filtre, j'ai incinéré celui-ci au-dessus d'un creuset de platine préalablement taré et après une première calcination, j'ai ajouté la zircone que j'ai calcinée jusqu'à poids constant. Après refroidissement sous l'exsiccateur, j'ai déterminé le poids de ZrO^2 obtenu :

Première pesée	35 ⇄	Creuset platine +	4.3702
Seconde pesée	35 ⇄	Creuset + ZrO^2 +	4.1726
		Poids de ZrO^2 obtenu.....	0.1976
ZrO^2		de 20 cm³ de solution.....	0.1976
			5
		de 100 cm³.....	0,9880

$$\text{Zr (correspondant à la prise d'essai)} = 0{,}9880 \times \frac{90.6}{122.6} = 0{,}730$$

$$\text{Zr pour 100} \begin{cases} \text{analyse} = 0{,}730 \times \dfrac{100}{1.876} = 38.9125 \\ \text{théorie} = 90{,}6 \times \dfrac{100}{232.6} = 38.9500 \end{cases}$$

Une seconde série — préparation de $ZrCl^4$ de juillet 1917 — a donné à l'analyse :

$$\text{Prise d'essai} = 2.024 \quad ZrO^2 \begin{cases} \text{de 20 cm}^3 \text{ de solution..} & 0.2123 \\ & 5 \\ \text{de 100 cm}^3\text{.....} & 1.0615 \end{cases}$$

$$\text{Zr de la prise d'essai} = 0.7843 \qquad \text{Zr pour 100} \begin{cases} \text{analyse} = 38.74 \\ \text{théorie} = 38.95 \end{cases}$$

B. *Dosage du chlore.* — J'ai dosé, d'autre part, le chlore par la méthode classique, à l'état de chlorure d'argent précipité à l'ébullition par NO^3Ag, séché, lavé, calciné au creuset de porcelaine avec les précautions d'usage.

20 cm³ de solution (dont 100 cm³ correspondent à la prise d'essai) m'ont donné, pour la série Mai 1917, les résultats suivants :

Première pesée 15 ⇄	Creuset de porcelaine +	1.6014
Seconde pesée 15 ⇄	Creuset + AgCl +	0.6758
	Poids du AgCl obtenu.....	0.9256

$$AgCl \begin{cases} \text{de 20 cm}^3 \text{ de solution.....} & 0.9256 \\ & 5 \\ \text{de 100 cm}^3\text{.....} & 4.6280 \end{cases}$$

$$\text{Cl (correspondant à la prise d'essai)} = 4.628 \times \frac{35.5}{143.5} = 1.1445$$

$$\text{Cl pour 100} \begin{cases} \text{analyse} = 1.445 \times \dfrac{100}{1.876} = 61.007 \\ \text{théorie} = 142. \times \dfrac{100}{232.6} = 61.049 \end{cases}$$

Une seconde série — préparation de $ZrCl^4$ de juillet 1917 — a donné à l'analyse

$$\text{Prise d'essai} = 2.024 \quad AgCl \begin{cases} \text{de 20 cm}^3 \text{ de solution...} & 0.9955 \\ & 5 \\ \text{de 100 cm}^3\text{.....} & 4.9775 \end{cases}$$

$$\text{Cl de la prise d'essai} = 1.2309 \quad \text{Cl pour 100} \begin{cases} \text{analyse} = 60.810 \\ \text{théorie} = 61.049 \end{cases}$$

4. — Pour obtenir du gaz ammoniac rigoureusement sec, j'ai utilisé la solution officinale, qui perd en grande partie à l'ébullition

le gaz qu'elle renferme (1); j'ai desséché ce gaz par la potasse caustique fondue et le sodium.

Le courant de NH^3 sec ayant dû être maintenu pendant plusieurs périodes de 24 heures, sans interruption, j'ai adopté le dispositif suivant :

Dans un ballon de deux litres placé au-dessus d'un bec de Garroz susceptible d'être mis en veilleuse à volonté, j'ai introduit de la solution d'ammoniaque et à l'aide d'un tube à dégagement, j'ai relié le ballon générateur à deux flacons laveurs garnis au quart de leur hauteur avec de la lessive de soude concentrée.

Au sortir de ces récipients le gaz traversait six colonnes desséchantes remplies de potasse caustique récemment fondue, puis deux colonnes du même modèle garnies avec du sodium (2) en filaments.

L'appareil a été disposé de manière à pouvoir être relié à volonté aux récipients renfermant les prises d'essai du $ZrCl^4$ mis en expérience.

II. — Action de HN^3 à la température ordinaire, sur $ZrCl^4$.

1. — Le dispositif utilisé pour réaliser à l'abri de l'air le contact du gaz NH^3 sur $ZrCl^4$ comprend une série de bocaux en verre B, C, permettant d'introduire et de retirer, avec facilité, les vases en cristal à fermeture émeri renfermant les prises d'essais de chlorure de zirconium. Chaque bocal a été obturé par un bouchon de caoutchouc, traversé par deux tubes de verre pour l'arrivée et la sortie du gaz NH^3.

Des raccords en caoutchouc ont été établis de façon à rendre indépendantes les diverses pièces de l'appareil, condition indispensable pour effectuer les pesées périodiques. Un vase conique D, a été attelé au système pour étudier parallèlement l'action de NH^3 sur $ZrCl^4$ en suspension dans l'éther anhydre.

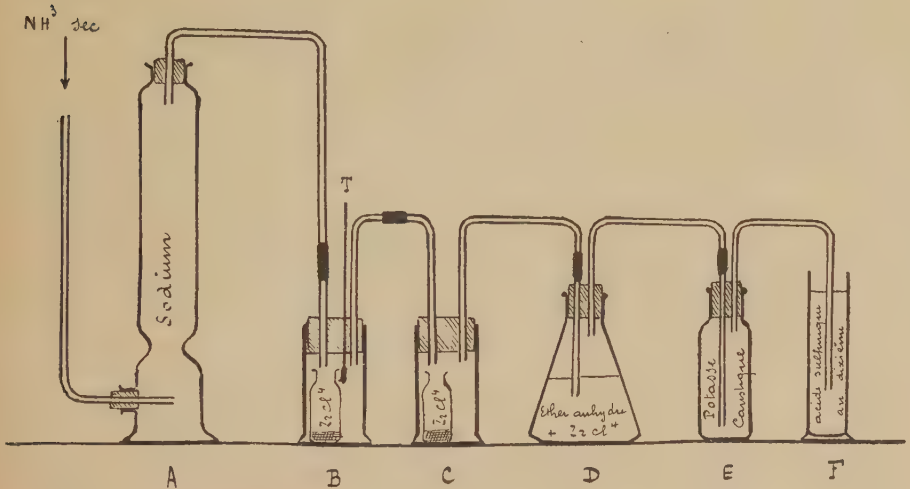
L'appareil a été terminé par un flacon isolateur de potasse caustique E et une éprouvette F remplie d'acide sulfurique au 1/10 pour absorber le gaz ammoniac résiduel.

---

(1) La solution officinale d'ammoniaque renferme 20^p. 18 de gaz ammoniac ($NH^3 = 17$) pour 100 parties. Formulaire H^t. M^{ro} 1917, p. 22.

(2) Ce mode de dessiccation donne naissance à une faible quantité d'hydrogène, lequel n'a pas d'action nuisible dans cette expérience.

Enfin un thermomètre T a été placé dans le premier bocal à réaction pour observer les variations de la température par rapport à celle du laboratoire.



Les prises d'essais exactement déterminées par double pesée n'ont donné lieu à aucune manipulation susceptible de compromettre l'intégrité du $ZrCl^4$ mis en expérience ; j'ai opéré directement sur les masses semi-cristallines dont l'effritement se manifeste au bout de 48 heures sous l'action de NH^3.

En raison du gonflement important qui se produit dans les vases en cristal renfermant les prises d'essais, il y a lieu de choisir ces récipients d'une capacité cinq ou six fois supérieure au volume du $ZrCl^4$.

J'ai effectué des pesées périodiques de 12 heures en 12 heures et dès le 6ᵉ jour j'ai noté un arrêt dans la fixation de NH^3 sur $ZrCl^4$; néanmoins l'opération a été poussée jusqu'au 8ᵉ jour.

Les vases en cristal renfermant les prises d'essais ont été ouverts et fermés dans l'atmosphère même des bocaux à réaction ; après chaque pesée j'ai provoqué la désagrégation des masses boursouflées par un mouvement circulaire jusqu'à obtention, en fin d'expérience, d'une poudre blanche, légère, roulant sur elle-même et homogène.

La température a oscillé dans le laboratoire entre + 17° et + 19° et j'ai constaté dans le bocal à réaction une élévation de température minima de + 2°, ce qui conduit à admettre que le composé obtenu est stable en vase clos et à la pression ordinaire à + 20°.

La vitesse de transformation a été d'environ 1/3 plus rapide au début pour les masses pulvérulentes que pour les masses semi-cristallines, mais en fin d'opération le pourcentage de fixation est resté le même.

2. — J'ai résumé dans un tableau d'ensemble les résultats obtenus en deux séries d'expériences : mai et juillet 1917.

Durée de l'action de NH^3 sec.		MAI 1917 — $ZrCl^4$ Pulvérulent p = 4.867		JUILLET 1917 — $ZrCl^4$ Semi-pulvérulent p = 5.640		JUILLET 1917 — $ZrCl^4$ semi-cristallin p = 9.940	
		NH^3 absorbé		NH^3 absorbé		NH^3 absorbé	
		Poids	0/0	Poids	0/0	Poids	0/0
1er jour	Matin	1.781	36.6	1.838	32.6	2.584	26.0
	Soir	2.472	50.8	2.605	46.2	3.509	35.2
2e jour	Matin	2.944	60.5	3.243	57.5	4.453	44.8
	Soir	3.037	62.4	3.502	62.1	5.228	52.6
3e jour	Matin	3.105	63.8	3.609	64.0	5.795	58.3
	Soir	3.124	64.2	3.626	64.3	5.984	60.2
4e jour	Matin	3.168	65.1	3.654	64.8	6.192	62.0
	Soir	3.183	65.4	3.682	65.3	6.292	63.3
5e jour	Soir	3.207	65.9				
6e jour	Soir	3.207	65.9				
7e et 8e jour		Poids constant					
NH^3 fixé (Mai 1917)... 3 gr. 207 Taux de fixation 65. 9 °/₀				Après réunion dans un récipient unique et action de NH^3 jusqu'à poids constant, pesée finale.....10 gr. 298 NH^3 fixé (Juillet 1917) 10 gr. 298 Taux de fixation 66. 1 °/₀			

Sans préjuger des conditions suivant lesquelles les molécules de NH^3 fixées peuvent s'unir à l'ion zirconique tétravalent, on peut donner au dérivé ammonié obtenu une formule brute calculée en fonction du pourcentage de NH^3 fixé par $ZrCl^4$.

Ce résultat s'obtient en rapportant à leurs poids moléculaires les quantités relatives de NH^3 et de $ZrCl^4$ et en faisant le quotient des chiffres obtenus :

Série Mai 1917 = Taux de fixation 65,9°/₀

molécules fixées $\left\{ \begin{array}{l} \frac{65.9}{17} = 3.8761 \\ \frac{100}{232.6} = 0.4299 \end{array} \right.$ $\frac{}{} = 9^{\text{molec}}\ 016$

Série Juillet 1917 = Taux de fixation 66, 1°/₀

molécules fixées $\left\{ \begin{array}{l} \frac{66.1}{17} = 3.8880 \\ \frac{100}{232.6} = 0.4299 \end{array} \right.$ $\frac{}{} = 9^{\text{molec}}\ 067$

Formule du dérivé ammonié obtenu à la température ordinaire $ZrCl^4$, 9 NH^3

3. — J'ai étudié l'action du vide sec sur $ZrCl^4$, 9 NH^3, produit blanc pulvérulent, non hygrométrique, à odeur ammoniacale prononcée.

A cet effet, j'ai prélevé dans un vase en cristal à fermeture émeri une prise d'essai de ce dérivé ammonié et je l'ai placée sous la cloche d'un appareil à faire le vide en présence de P^2O^5.

Deux pesées successives m'ont fourni au bout de huit jours un poids constant ; le produit obtenu présentait une odeur ammoniacale très faible.

Première pesée 20 ⇄ vase cristal vide	+ 8.564
Seconde pesée 20 ⇄ vase cristal + p	+ 1.521
Poids de la prise d'essai de $ZrCl^4$, 9 NH^3... p =	7.043
Pesée finale 20 ⇄ vase cristal + $ZrCl^4$, nNH^3	+ 2.467
— initiale 20 ⇄ vase cristal + $ZrCl^4$, 9 NH^3	+ 1.521
Poids de NH^3 disparu par le vide sec.....	0.946

D'autre part pour un poids moléculaire de $ZrCl^4$, 9 NH^3 = 385,6 on a :

Prise d'essai 7.043 :

Poids de NH^3 $= 7.043 \times \frac{153}{385.6} = 2.803$

— de $ZrCl^4$ $= 7.043 \times \frac{232.6}{385.6} = 4.240$

d'où : Poids de NH^3 du dérivé obtenu = 2.803 — 0.946 = 1.857

$$NH^3\,\% \text{ fixé à } ZrCl^4 = 1.857 \times \frac{100}{4.240} = 43{,}82\,\%$$

En rapportant ces quantités aux poids moléculaires et en faisant le quotient, on a :

Molécules fixées :

$$\frac{43.82}{17} = 2.577$$

$$\frac{100}{232.6} = 0.4299$$

$$\frac{2.577}{0.4299} = 5^{\text{molec}}\ 9957$$

Formule du dérivé ammonié obtenu dans le vide sec $ZrCl^4$, 6 NH^3.

4. — J'ai utilisé le courant de NH^3 sec pour déterminer le nombre de molécules fixées par $ZrCl^4$ en suspension dans l'éther anhydre.

J'ai préparé cet éther en le mettant en contact avec du sodium récemment passé à la filière ; lorsque le dégagement d'hydrogène a été terminé, j'ai vérifié par MnO^4K pulvérulent que les moindres traces d'eau avaient disparu.

Par double pesée j'ai équilibré un vase conique de 250 cm^3 à fermeture émeri et à large ouverture renfermant un petit tube de verre (1) ; après avoir retiré ce tube et l'avoir adapté à un bouchon de caoutchouc susceptible de s'ajuster exactement au vase conique, j'ai mesuré dans ce récipient 100 cm^3 d'éther anhydre.

D'autre part, j'ai déterminé exactement par double pesée une prise d'essai de $ZrCl^4$ que j'ai projetée rapidement dans l'éther anhydre, et après bouchage immédiat, j'ai attelé le vase conique à l'appareil générateur de NH^3 sec.

Aucune pesée de contrôle n'étant possible, j'ai prolongé pendant huit jours la durée de contact.

L'éther décanté dans un cristallisoir préalablement taré, n'a abandonné aucun résidu.

L'évaporation spontanée, à la température du laboratoire de l'éther qui imprégnait encore le dérivé ammonié après décantation, a permis d'effectuer au bout de deux heures une pesée invariable. Au cours de ces manipulations, le petit tube de verre a été replacé dans le vase conique et a servi d'agitateur pour favoriser la dessiccation.

Première pesée 70 $\rightleftarrows$ vase conique + vide + agitateur + 11.466

Dernière pesée 70 $\rightleftarrows$ vase conique + agitateur + $\begin{Bmatrix} ZrCl^4 \\ nNH^3 \end{Bmatrix}$ + 9.027

Poids de $ZrCl^4$ de la prise d'essai (1.536) + nNH^3 fixé.... = 2.439

NH^3 fixé dans l'éther par 1.536 $ZrCl^4$ = 2.439 — 1.536 = 0.903

Taux de fixation de NH^3 sur $ZrCl^4$ = $0.903 \times \frac{100}{1.536}$ = 59.049 %

En rapportant ces quantités aux poids moléculaires et en faisant le quotient, on a :

$$\text{Molécules fixées} \begin{cases} \frac{59.049}{17} = 3.4734 \\ \frac{100}{232.6} = 0.4299 \end{cases} \quad \frac{}{} = 8^{\text{molec}}\ 033$$

Formule du dérivé ammonié obtenu dans l'éther anhydre $\underline{ZrCl^4, 8\,NH^3}$.

---

(1) Ce tube de verre taré avec le vase conique est indispensable pour servir au barbotage et permettre en fin d'expérience d'activer l'évaporation de l'éther ; le dérivé ammonié obtenu étant très fin et très adhérent, des pertes seraient à redouter si l'agitateur n'était pas compris dans le poids initial.

5. — J'ai soumis le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 8 NH^3 à l'action du vide sec jusqu'à poids constant.

Première pesée 20 ⇄ vase cristal vide +	13.244
Seconde pesée 20 ⇄ vase cristal + p +	10.812
Poids de la prise d'essai de $ZrCl^4$, 8 NH^3.. p =	2.432
Pesée finale 20 ⇄ vase cristal + $ZrCl^4$, nNH^3 +	11.0398
— initiale 20 ⇄ vase cristal + $ZrCl^4$, 8 NH^3 +	10.8120
Poids de NH^3 disparu par le vide sec.....	0.2278

D'autre part, pour un poids moléculaire de $ZrCl^4$, 8 NH^3 = 368,6, on a :

Prise d'essai 2.432 :

Poids de NH^3 $= 2.432 \times \frac{136}{368.6} = 0.8973$

— de $ZrCl^4$ $= 2.432 \times \frac{232.6}{368.6} = 1.5347$

d'où : Poids de NH^3 du dérivé obtenu = 0.8973 — 0.2278 = 0.6695

$$NH^3\,\% \text{ fixé à } ZrCl^4 = 0.6695 \times \frac{100}{1.5347} = 43{,}56\,\%$$

En rapportant ces quantités aux poids moléculaires et en faisant le quotient, on a :

Molécules fixées :

$$\frac{43.56}{17} = 2.5622$$

$$\frac{100}{232.6} = 0.4299$$

$$\frac{2.5622}{0.4299} = 5^{\text{molec}}\ 96$$

Formule du dérivé ammonié obtenu par le vide sec $ZrCl^4$, 6 NH^3.

6. — En résumé, l'action directe du gaz NH^3 sur $ZrCl^4$ nous a donné à la température du laboratoire :

1° A l'abri de l'air, dans une atmosphère de NH^3.. $ZrCl^4$, 9 NH^3
2° A l'abri de l'air, dans l'éther anhydre (1)..... $ZrCl^4$, 8 NH^3

Sous une cloche à vide et en présence de P^2O^5, la perte en NH^3 a été la suivante :

1° A partir de $ZrCl^4$, 9 NH^3..... 3 molécules
2° — de $ZrCl^4$, 8 NH^3..... 2 molécules

Dans les deux cas le composé stable dans le vide sec répond à la formule $ZrCl^4$, 6 NH^3.

---

(1) Résultat conforme à celui obtenu par Matthews (*J. Am. Soc.*, 20..... 1898).

CHAPITRE I

DEUXIÈME PARTIE

I. — Action de la chaleur sur $ZrCl^4$, 9 NH^3.

Le dérivé ammonié obtenu à la température du laboratoire par fixation de neuf molécules de NH^3 sur une molécule de $ZrCl^4$ est blanc, léger, pulvérulent, d'odeur ammoniacale prononcée, non hygrométrique.

Ce corps, insoluble dans l'eau, se dissout sans résidu dans les acides minéraux étendus et notamment dans la solution d'acide chlorhydrique double normale (HCl 2 N).

J'ai constaté que $ZrCl^4$, 9 NH^3 était stable à la température du laboratoire, dans un flacon hermétiquement clos et qu'il fallait le soumettre à l'action du vide sec pour lui enlever trois molécules de NH^3 et le rendre sensiblement inodore.

Sous l'influence ménagée de la chaleur $ZrCl^4$, 9 NH^3 cède également du gaz NH^3 et vers 200° le tournesol bleu vire au rouge par des vapeurs d'acide chlorhydrique ; il se produit en outre à la partie supérieure du tube à essai un anneau cristallisé de NH^4Cl et il reste au fond du tube un résidu blanc grisâtre, feutré, qui s'hydrolyse dans l'eau distillée en déterminant une réaction franchement acide au tournesol.

1. — J'ai étudié au bain d'huile le processus de la décomposition par la chaleur de $ZrCl^4$, 9 NH^3 en m'efforçant de saisir les points où le dégagement m'a semblé plus important et continu sans qu'il soit besoin d'élever la température.

A cet effet, j'ai prélevé dans un petit tube de verre mince, taré avec son bouchon de caoutchouc, une prise d'essai de $ZrCl^4$, 9 NH^3.

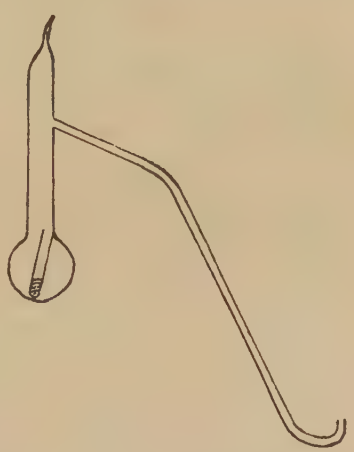
$$\left\{\begin{array}{l}\text{Première pesée 15} \rightleftarrows \text{tube bouché vide} + 5.286 \\ \text{Deuxième pesée 15} \rightleftarrows \text{tube bouché} + p + 4.710\end{array}\right.$$

$$\text{Prise d'essai....} \quad p = 0.576$$

J'ai placé ce tube ouvert dans un petit ballon à long col muni latéralement d'un tube à dégagement et j'ai étiré à la flamme le col du ballon en ménageant une longueur suffisante pour une seconde opération.

Le dispositif ayant été placé dans un bain d'huile de ricin cuite, j'ai mis le tube à dégagement en communication avec une éprou-

vette graduée placée sur la cuve à mercure ; j'ai réglé le chauffage de façon à obtenir une élévation de température d'environ 1° par minute en utilisant comme agitateur un thermomètre glissé dans une gaine de verre résistant.



La première bulle gazeuse ayant été obtenue à + 38°, j'ai noté un dégagement lent, à bulles espacées, jusque vers + 125°, température où le dégagement gazeux s'est accentué ; je me suis efforcé de maintenir le système entre 122° et 125° et je n'ai arrêté l'opération qu'une demi-heure après la cessation de toute décomposition.

J'ai mesuré à $t = +\ 18°$ et $h = 740$ mm. un volume de 138 cm³ de gaz NH^3 que j'ai caractérisé par son odeur spéciale, et le bleuissement du papier rouge de tournesol ; je me suis assuré que la solution aqueuse faite dans l'éprouvette était exempte de NH^4Cl.

D'autre part, j'ai retiré du ballon scellé le petit tube renfermant la prise d'essai et après bouchage immédiat et refroidissement sous l'exsiccateur, j'ai déterminé le poids du résidu :

Pesée finale 15 ⇄ tube bouché $+ p' +$	5.2102
— initiale 15 ⇄ tube bouché $+ p +$	4.7100
Résidu du chauffage à + 125° . . . $p' =$	0.5002

Le poids et le volume calculés d'une molécule de NH^3 de la prise d'essai, permettent de déterminer le nombre de molécules de NH^3 disparues par l'action de la chaleur à + 125° sur le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 9 NH^3 et d'établir par différence la formule du nouveau corps obtenu.

Connaissant le poids moléculaire de $ZrCl^4$, 9 $NH^3 = 385{,}6$ et la densité de NH^3 par rapport à l'air $= 0.5895$ on a :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Poids des 9 molécules de } NH^3 \text{ de la prise d'essai} = \dfrac{0.576 \times 17 \times 9}{385{,}6} \\ \text{Poids d'une molécule de } NH^3 = \dfrac{0.576 \times 17 \times 9}{385.6 \times 9} = \dfrac{0.576 \times 17}{385.6} \quad 0 \text{ gr. } 0254\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Volume des 9 molécules de } NH^3 \text{ de la prise d'essai} = \dfrac{0.576 \times 17 \times 9}{385{,}6} \times \dfrac{1}{0.0005895} \\ \text{Volume d'une molécule de } NH^3 = \dfrac{0.576 \times 17}{385.6} \times \dfrac{1}{0{,}0005895} \quad 43 \text{ cm}^3,\ 14\end{array}\right.$$

Poids de NH^3 disparu à + 125° = 0.5760 — 0,5002 = 0,0758

$$\text{Molécules disparues (en poids)} = \frac{0.0758}{0.0254} = 2^{\text{moléc.}}, 98$$

$$\text{Volume de } NH^3 \text{ disparu à } + 125° \left(\begin{matrix}\text{Réduit à}\\ 0° \text{ et } 760\end{matrix}\right) = \frac{740 \times 138}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 18)} = 125^{cm3}\ 95$$

$$\text{Molécules disparues (en volumes)} = \frac{125{,}95}{43{,}14} = 2^{\text{moléc.}}, 92$$

Le poids invariable de $ZrCl^4$ qui reste uni au gaz NH^3 permet d'attribuer au dérivé obtenu par chauffage à + 125° la formule $ZrCl^4$, 6 NH^3.

2. — J'ai poursuivi l'étude de l'action de la chaleur sur $ZrCl^4$, 9 NH^3 par une seconde opération identique à la première ; à cet effet j'ai replacé le petit tube renfermant le résidu obtenu à + 125° dans le ballon à long col que j'ai scellé à nouveau.

Après avoir chauffé progressivement au bain d'huile jusqu'à + 125°, et m'être assuré que les quelques bulles obtenues ne renfermaient pas de gaz NH^3, j'ai mis le tube à dégagement en relation avec l'éprouvette graduée de la cuve à mercure.

L'opération conduite dans les mêmes conditions a exigé une température de + 195° pour obtenir un dégagement gazeux plus abondant et continu. En fin d'expérience j'ai mesuré à $t = 16^6$ et $h =$ 750 mm., un volume de 94 cm^3 de gaz NH^3 que j'ai caractérisé comme précédemment.

D'autre part, j'ai retiré du ballon scellé le petit tube de verre dont la pesée a fourni les résultats suivants :

Pesée finale 15 ⇄ tube bouché + p'' +		5.6576
— initiale 15 ⇄ tube bouché + p' +		5.2102
Résidu du chauffage à + 195° p'' =		0.4474

1° Poids de NH^3 disparu à + 195° = p' (résidu à 125°) — p'' (résidu à 195°)

soit 0.5002 — 0.4474 = 0.0528

Connaissant le poids d'une molécule de NH^3 de la prise d'essai : 0.0254 on a : Nombre de molécules de NH^3 disparues à + 195° :

$$\text{en poids} = \frac{0.0528}{0.0254} = 2 \text{ moléc. } 07$$

2° Volume de NH^3 disparu à + 195°, ramené à 0° et 760 :

$$\frac{750 \times 94}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 16°)} = 87 \text{ cm}^3\ 617$$

Connaissant le volume à 0° et 760 d'une molécule de NH^3 de la prise d'essai : 43 cm. 14 on a :

Nombre de molécules de NH^3 disparues à + 195° :

$$\text{en volumes} = \frac{87.617}{43.14} = 2 \text{ moléc. } 0309$$

Le poids fixe de $ZrCl^4$ qui reste uni au gaz NH^3 permet d'attribuer au corps obtenu par chauffage de $ZrCl^4$, $9\,NH^3$ à $+\,195°$ la formule $ZrCl^4\,4\,NH^3$.

II. — Analyse des dérivés ammoniés de $ZrCl^4$.

1. — Les dérivés ammoniés de $ZrCl^4$, de formule générale $ZrCl^4$, nNH^3 que j'ai obtenus à froid, à $+\,125°$ et à $+\,195°$, ont été analysés à partir de la solution chlorhydrique double normale ayant servi à déterminer leur chaleur moléculaire de dissolution. (Voir chapitre I, 3e partie, § 6.)

A cet effet, j'ai précipité par un excès d'ammoniaque la solution HCl 2N renfermant la totalité de la prise d'essai ; la zircone hydratée recueillie sur filtre, lavée, séchée et calcinée au creuset de platine a été pesée à l'état de ZrO^2 d'après la technique indiquée pour l'analyse de $ZrCl^4$. (Voir chapitre I, 1re partie, § 3.)

Du poids de ZrO^2 j'ai déduit Zr et Cl de façon à obtenir par différence NH^3 (précédemment contrôlé en poids et en volume par décomposition de $ZrCl^4$, $9\,NH^3$ par la chaleur).

Enfin de la composition centésimale j'ai déduit la formule de chacun de ces dérivés en prenant comme unité le facteur $Zr = \frac{n\,°/_{°}}{90.6}$ puis j'ai calculé le poids moléculaire d'après les résultats de l'analyse.

Le tableau suivant (voir page 24) résume les résultats obtenus.

2. — Cette série de dérivés ammoniés se divise en deux groupes :

1° *Chlorures ammoniacaux proprement dits*, ayant l'allure générale des produits d'addition, par la facilité avec laquelle ils cèdent du gaz ammoniac par le vide sec ou la chaleur :

$$(ZrCl^4,\,4\,NH^3),\,5\,NH^3$$
$$(ZrCl^4,\,4\,NH^3),\,4\,NH^3$$
$$(ZrCl^4,\,4\,NH^3),\,2\,NH^3$$

2° *Dérivé complexe* $[ZrCl^4,\,4\,NH^3]$ dont on ne peut séparer NH^3 que par dislocation de la molécule avec perte préalable de quatre molécules de gaz chlorhydrique.

A ce titre, ce dérivé ammonié complexe apparaît, soit comme un tétrachlorure de Zirco-ammine $Zr(NH^3)^4,\,Cl^4$, soit comme un chlorhydrate de Zirconium tétramide $Zr(NH^2)^4,\,4\,HCl$; nous essayerons dans le deuxième chapitre de cette étude d'établir la vraisemblance de cette dernière hypothèse par la recherche de l'amidure (Zirconium tétramide) et de l'imidure.

Série des dérivés ammoniés		Prise d'essai	ZrO^2 obtenu	Éléments	Résultats analytiques		Interprétation des résultats obtenus et formule pour $Zr = \frac{n\ \%}{90.6} = 1$	Poids moléculaire	
Formule	Préparation				Prise d'essai	Composition centésimale		Analyse	Théorie
$ZrCl^4$, 9 NH^3	Action de NH^3 sec sur $ZrCl^4$ à l'abri de l'air et à la température du laboratoire 18° à 20° jusqu'à poids constant.	0.595	0.189	Zr Cl NH^3	= 0.1396 = 0.2187 = 0.2367 0.5950	23.462 36.786 39.751 99.999	$Zr = \frac{23.462}{90.6} = 0.2589$ pour Zr = 1 on a Cl = 3.99 et NH^3 = 8.98 (P.m. trouvé pour $ZrCl^4$, 8.98 NH^3) =	385.26	385.6
$ZrCl^4$, 6 NH^3	Chauffage au bain d'huile à + 125° de $ZrCl^4$, 9 NH^3 jusqu'à poids constant.	0.778	0.284	Zr Cl NH^3	= 0.210 = 0.329 = 0.239 0.778	26.991 42.288 30.720 99.999	$Zr = \frac{26.991}{90.6} = 0.2979$ pour Zr = 1 on a Cl = 3.99 et NH^3 = 6.06 (P.m. trouvé pour $ZrCl^4$, 6.06 NH^3) =	335.62	334.6
$ZrCl^4$, 6 NH^3	Action du vide sec sur $ZrCl^4$, 9 NH^3 jusqu'à poids constant.	1.064	0.387	Zr Cl NH^3	= 0.286 = 0.448 = 0.330 1.064	26.879 42.105 31.015 99.999	$Zr = \frac{26.879}{90.6} = 0.2966$ pour Zr = 1 on a Cl = 3.99 et NH^3 = 6.14 (P.m. trouvé pour $ZrCl^4$, 6.14 NH^3) =	336.91	
$ZrCl^4$, 4 NH^3	Chauffage au bain d'huile à + 195° des dérivés précédents jusqu'à poids constant.	1.620	0.672	Zr Cl NH^3	= 0.4966 = 0.7781 = 0.3453 1.6200	30.290 47.455 22.255 100.000	$Zr = \frac{30.290}{90.6} = 0.3343$ pour Zr = 1 on a Cl = 3.99 et NH^3 = 3.91 (P.m. trouvé pour Zr Cl^4. 3.91 NH^3) =	299.07	300.6

Le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 8 NH^3, obtenu par l'action de NH^3 sur $ZrCl^4$ en suspension dans l'éther anhydre, retient des traces de liquide dont il n'est pas possible de le débarrasser sans le décomposer ; il aboutit dans le vide sec à $ZrCl^4$, 6 NH^3.

La formule de ce dérivé obtenu par Mattews, a été calculée d'après le pourcentage de NH^3 absorbé par $ZrCl^4$.

CHAPITRE I

TROISIÈME PARTIE

Étude thermochimique des dérivés ammoniés de $ZrCl^4$.

La dissolution des dérivés ammoniés de $ZrCl^4$ dans l'acide chlorhydrique 2N s'accompagne d'une élévation sensible de température dont j'ai mesuré la valeur.

Ces chaleurs moléculaires de dissolution sont importantes à connaître en vue d'apprécier les chaleurs de formation de ces composés et d'établir des comparaisons avec les chlorures ammoniacaux similaires obtenus avec le titane et le thorium.

1. — L'appareil dont je me suis servi pour effectuer ces mesures comprend essentiellement :

1° Un calorimètre en platine de 80 centilitres de capacité ;

2° Une enceinte feutrée isolatrice, à double paroi remplie d'eau et destinée à recevoir le calorimètre pendant les déterminations ;

3° Un thermomètre à échelle divisée en centièmes de degré, dont la base du réservoir est renforcée pour servir d'agitateur et activer la dissolution de la prise d'essai.

Le principe de la méthode consiste à observer pendant 10 minutes, à l'aide d'un chronomètre et d'une loupe, les variations de température du solvant contenu dans le calorimètre ; à noter la température extrême qui se manifeste par la dissolution de la prise d'essai dans le solvant ; enfin à suivre les variations de température pendant les 10 minutes qui s'écoulent ensuite, dans le but de faire les corrections nécessaires.

Le rapport du solvant au corps mis en expérience, doit être fait dans la proportion moyenne de 1500 à 2000 molécules du solvant pour une molécule du corps dissous.

La différence Δt, entre la température t' du solvant au bout de la dixième minute et la température extrême t'' observée après la dissolution, ne doit pas être inférieure à $\pm$ 0°, 40.

A $t' - t'' = \pm \Delta t$ s'ajoute une variation spontanée $\pm \rho''$ dont la mesure est basée sur la loi de Newton : « les refroidissements sont proportionnels aux temps » ; on détermine cette valeur par

une courbe que l'on construit en portant : 1° en abcisses les variations moyennes de température θ et θ' pendant les deux périodes de 10 minutes avant et après la dissolution, et 2° en ordonnées les variations correspondantes ρ et ρ' pendant une minute moyenne.

A chaque minute écoulée pendant la dissolution, correspond une température dont la variation est fournie à l'aide de la courbe ; on fait la somme ρ'' des variations partielles et on ajoute cette valeur (additive ou soustractive suivant le signe du phénomène) au premier résultat $\pm \Delta t$. (Voir pages 28 et 29.)

En outre, au cours de chaque détermination la variation Δt se produit également pour le solvant S, le calorimètre C et la partie immergée du thermomètre Th; par suite il est nécessaire de connaître la capacité calorifique M du système (S + C + Th), mesurée par le produit de la masse de chaque élément par sa chaleur spécifique. Cette valeur $p \times c$ est fixe pour un dispositif donné; elle est de 2,9 pour le calorimètre et 0,9 pour le thermomètre dont nous nous sommes servi.

2. — Les dérivés ammoniés de $ZrCl^4$ étudiés, ayant dû être dissous dans l'acide chlorhydrique double normal, j'ai dû déterminer la capacité calorifique de ce solvant.

A cet effet j'ai mesuré 300 cm^3 d'eau distillée dans le calorimètre en platine muni du thermomètre en centièmes de degrés, et placé dans son enceinte feutrée, j'ai noté :

$$M\begin{pmatrix}\text{capacité calorifique}\\ \text{du syst. calorimètre}\end{pmatrix} = (300 + 2.9 + 0.9) = 303,8$$

D'autre part j'ai taré une bouteille spéciale en platine dans laquelle j'ai mesuré 50 cm^3 de solution HCl double normale et par double pesée j'ai déterminé le poids P = 51 gr. 5 de ce solvant.

Après avoir fermé la bouteille avec un bouchon de liège traversé par un thermomètre gradué en dixièmes de degrés et avoir noté :

M (capacité calorifique du système bouteille) = $P \times x + 1.9$

j'ai chauffé doucement au bain de sable vers + 50°.

La bouteille de platine ayant été refroidie dans la main vers + 40° en agitant sans cesse, je l'ai placée dans le calorimètre en observant à ce moment précis la température T du solvant contenu dans le calorimètre et la température θ du thermomètre de la bouteille.

Enfin j'ai agité le système jusqu'à égalité de température $T' = \theta'$ des 2 thermomètres.

soit $T' - T = a$ échauffement du calorimètre,
et $\theta - \theta' = b$ refroidissement de la bouteille.

Il y a égalité entre l'échauffement du premier système $303,8 \times a$ et le refroidissement du second exprimé par $P \times x \times b + 1,9 \times b$

d'où $303,8 \times a = P \times x \times b + 1.9 \times b$

$$x \text{ (chaleur spécifique du solvant)} = \frac{303,8 \times a - 1.9 \times b}{P \times b}$$

	1re détermination		2e détermination	
Température initiale	$T = 18°48$	$\theta = 40°$	$T = 16°75$	$\theta = 40°$
— finale	$T' = 21°20$	$\theta' = 21°20$	$T' = 19°70$	$\theta' = 19°70$
	$a = 2°72$	$b = 18°80$	$a' = 2°95$	$b' = 20°30$

1re détermination $x = \dfrac{303,8 \times 2,72 - 1,9 \times 18,8}{51.5 \times 18.8} = 0,816$

2e — $x' = \dfrac{303.8 \times 2.95 - 1.9 \times 20°3}{51.5 \times 20°3} = 0,820$

Moyenne = 0,818

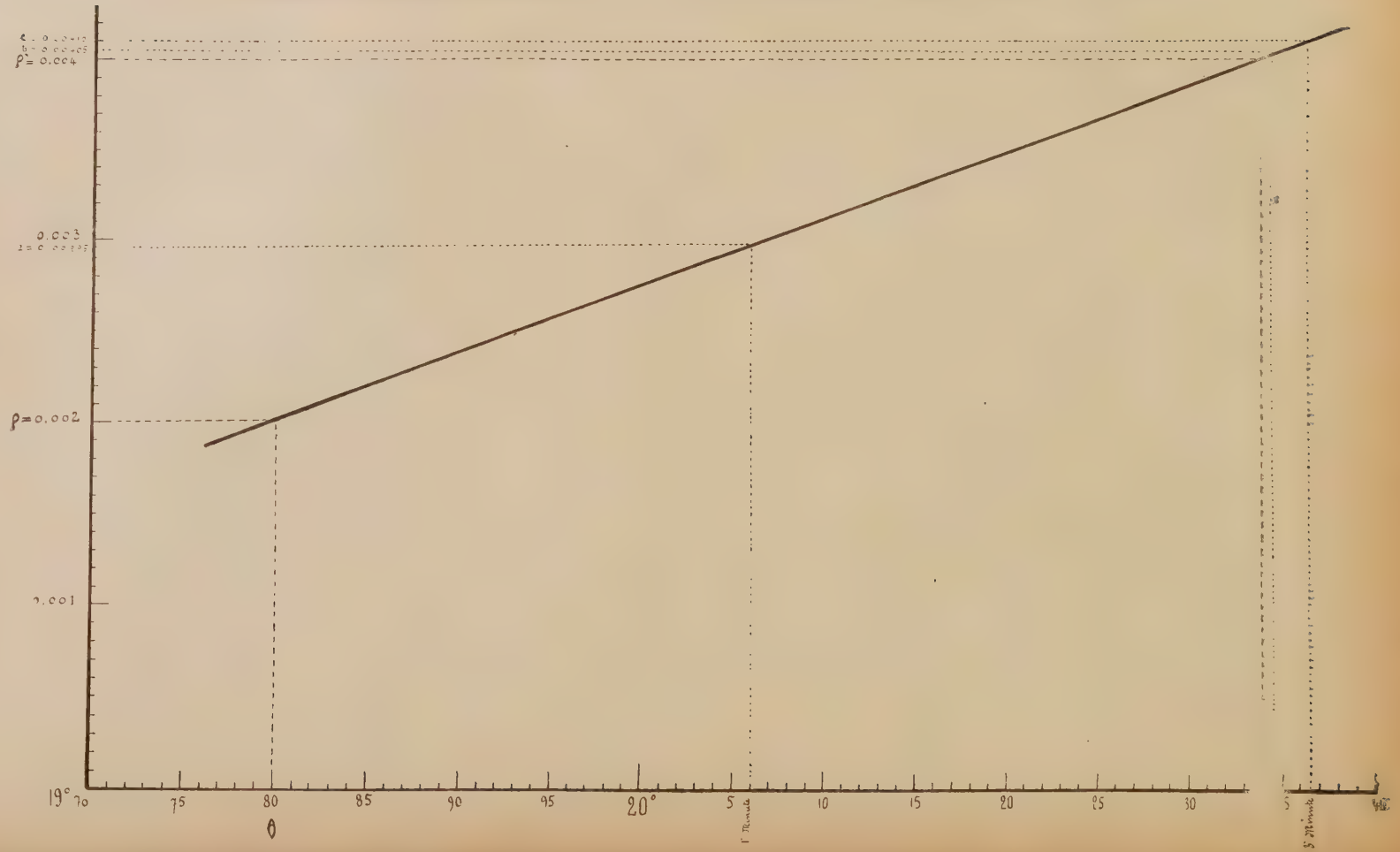
La chaleur spécifique de la solution HCl double normale = 0,818.

3. — *Chaleur moléculaire de dissolution.* — Cette valeur s'exprime en grande calorie Q ; on l'obtient en multipliant le facteur $\dfrac{M \times \Delta t}{1000}$ par le rapport du poids moléculaire, au poids de la prise d'essai de la matière mise en expérience (voir thermochimie de $ZrCl^4$, 9 NH^3, page 30).

4. — *Chaleur de formation à partir de $ZrCl^4$ sol. et de NH^3 sol.* — Cette valeur exprime la quantité de chaleur (évaluée en grandes calories) mise en jeu par la fixation de *n* molécules de NH^3 sol. sur $ZrCl^4$ sol. ; on l'obtient en retranchant la chaleur moléculaire de dissolution de la somme suivante :

Chaleur de dissolution du chlorure de zirconium.
— — de *n* molécules de NH^3 gazeux.
Chaleur de neutralisation de *n* — — dissous,
par *n* molécules de HCl dissous.

En divisant ce nombre par *n* on obtient la chaleur de fixation moyenne de une molécule de NH^3 sur une molécule de $ZrCl^4$.


Variations ± pendant la Dissolution : ρ″ = a + b + c = 0,00295 + 0,00405 + 0,00410 = ± 0011
ρ = 0,004
0,003
ρ = 0,002
0,001
19°
70
75
80
85
90
95
20°
5
10
15
20
25
30
θ

5. — *Thermochimie* de $ZrCl^4$, 9 NH^3 ou $Zr(NH^3)^4Cl^4$, 5 NH^3.

Pesée finale 20 ⇄ vase bouché vide + 6.474
— initiale 20 ⇄ vase bouché + p + 5.879
$ZrCl^4$, 9 NH^3 dissous dans le calorimètre p = 0.595

Constantes physico-chimiques du solvant

Poids de 200 cm^3 HCl 2 N = 51.5 × 4 = 206
Chaleur spécifique 0.818
pc du solvant = 206 × 0.818 = 168.508

Capacités Calorifiques

Solvant ..... = 168.508
calorimètre .. = 2.900
Thermomètre = 0.900
M = (S + C + Th) = 172.028

Poids moléculaire de $ZrCl^4$, 9 NH^3 : Analyse ..... 385.26 ; Théorie 385.60

VARIATIONS DU THERMOMÈTRE EN CENTIÈMES DE DEGRÉS

Avant	Pendant la dissolution	Après
1re minute 19°81	1re Minute 20°33	1re minute 20°36
2e — 19°81	2e — 20°36	2e — 20°34
3e — 19°81	3e — 20°37	3e — 20°34
4e — 19°80	Δt = 20°37 — 19°79 = + 0,58	4e — 20°33
5e — 19°80	ρ'' = variations ± pendant	5e — 20°33
6e — 19°80	à lire sur la courbe d'après	6e — 20°33
7e — 19°80	les températures moyennes	7e — 20°33
8e — 19°79	ci-dessous :	8e — 20°32
9e — 19°79		9e — 20°32
10e — 19°79		10e — 20°32
ρ = variations ± avant	1re minute $\frac{19°79 + 20°33}{2}$ = 20°06	ρ' = variations ± après
$\frac{19°81 - 19°79}{10}$ = 0,002	2e — $\frac{20°33 + 20°36}{2}$ = 20°345	$\frac{20°36 - 20°32}{10}$ = 0,004
à une température moyenne	3e — $\frac{20°36 + 20°37}{2}$ = 20°365	à une température moyenne
$\theta = \frac{19°81 + 19°79}{2}$ = 19°80		$\theta' = \frac{20°36 + 20°32}{2}$ = 20°34

La courbe établie en fonction de ρ = 0,002 à θ = 19°,80 et ρ' = 0,004 à θ' = 20°,34 donne pour valeur de ρ'' la somme 0,00295 + 0,00405 + 0,0041 = 0,011 correspondant aux températures moyennes 20°,06; 20°,345 et 20°,365 observées pendant la dissolution.

Dans les conditions de l'expérience cette valeur est additive, la température du solvant marquant avant et après la dissolution une tendance à descendre et à diminuer par suite la valeur Δt positive.

$$\Delta t \pm \rho'' = + 0°,58 + 0,011 = 0° 591$$

1° Chaleur moléculaire de dissolution (exprimée en grande calorie Q) :

$$\left\{\begin{array}{l}\text{analyse } \dfrac{172.308 \times 0{,}591}{1000} \times \dfrac{385{,}26}{0{,}595} = 66^{c}\ 01 \\ \text{théorie } \dfrac{172.308 \times 0{,}591}{1000} \times \dfrac{385{,}6}{0{,}595} = 65^{c}\ 09\end{array}\right.$$

2° Chaleur de fixation des éléments associés : Connaissant d'ailleurs :

La chaleur de dissolution de $ZrCl^4$..... $+ 56^{c},37$
Celle d'une molécule de NH^3 gazeux..... $+ 8^{c},80$

La chaleur de neutralisation d'une molécule NH^3 dissous par une molécule de H Cl dissous..... $+ 12^{c},45$

On a :

Analyse		Théorie	
$ZrCl^4$ dissous..... ..... =	56,37	$ZrCl^4$ dissous..... ..... =	56,37
8 ^{mol},98 NH^3 gaz × 8.8..... =	79,02	9 ^{mol} NH^3 gaz × 8,8..... =	79,20
8 ^{mol},98 HCl dissous × 12,45. =	111,80	9 ^{mol} HCl dissous × 12,45... =	112,05
	247,19		247,62

3° Chaleur de formation (chaleur de fixation de NH^3 sur $ZrCl^4$)

247,19 — 66,01 = 181,18	247,62 — 65,09 = 182,53
Pour une molécule (moyenne)	Pour une molécule (moyenne)
$\frac{181,18}{8,98} = 20^{c},17$	$\frac{182,53}{9} = 20^{c},28$

6. — *Chaleurs moléculaires de dissolution et chaleurs de formation des dérivés ammoniés de* $ZrCl^4$. — J'ai déterminé au calorimètre — en utilisant comme solvant la solution H Cl 2N de chaleur spécifique 0,818 — la variation $\pm \Delta t$ des dérivés ammoniés :

$ZrCl^4$, 9 NH^3 (obtenu à la température ordinaire)
$ZrCl^4$, 6 NH^3 (obtenu à + 125°)
$ZrCl^4$, 6 NH^3 (stable dans le vide sec)
$ZrCl^4$, 4 NH^3 (obteuu à + 195°)

Les traces d'éther que retient $ZrCl^4$, 8 NH^3 n'ont pas permis de mesurer sa chaleur moléculaire de dissolution.

Thermochimie de	$ZrCl^4$, 9 NH^3 température ordinaire	$ZrCl^4$, 6 NH^3 obtenu à + 125°	$ZrCl^4$, 6 NH^3 stable vide sec	$ZrCl^4$, 4 NH^3 obtenu à + 195°
Prise d'essai en grs.	0.595	0.778	1.064	1.620
Solvant (HCl 2N) en cm^3	200	200	200	200
Variation $\pm \Delta t$ en degrés	+ 0°,591	+ 0°490	+ 0°710	+ 0°,622

Le tableau comparatif ci-dessous fait ressortir pour chaque dérivé ammonié étudié :

La chaleur de fixation des éléments associés,

La chaleur moléculaire de dissolution, mesurée par $\pm \Delta t$,

et par différence, la chaleur de fixation de n molécules de NH^3 sur une molécule de $ZrCl^4$, exprimée en chaleur de formation pour une molécule moyenne.

Dérivés ammoniés de $ZrCl^4$	Poids moléculaires		Chaleurs de Fixation des éléments associés		Chaleurs Moléculaires de Dissolution		Chaleur de Formation (molécule NH^3 moyenne)	
	Analyse	Théorie	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
$ZrCl^4$, 9 NH^3	385.26	385.6	247°.19	247°.62	66°.01	65°.09	20°.17	20°.28
$ZrCl^4$, 6 NH^3 obtenu à + 125°	335.62	334.6	185°.15	183°.87	36°.42	36°.31	24°.78	24°.89
$ZrCl^4$, 6 NH^3 obtenu par le vide sec	336.91		186°.85		38°.73	38°.47	24°.68	24°.23
$ZrCl^4$, 4 NH^3	299.07	300.6	139°.46	141°.37	19°.79	19°.89	29°.92	30°.37

7. — L'examen de ce tableau fait ressortir nettement que dans l'action du gaz NH^3 sec sur $ZrCl^4$ ce sont les quatre premières molécules fixées qui dégagent le plus de chaleur.

Cette affinité rend vraisemblable la fixation de 4 NH^3 sur l'ion zirconique tétravalent $Zr^{\cdots\cdot}$ pour donner un cation complexe $\left[Zr \equiv (NH^3)^4\right]^{\cdots\cdot}$ en équilibre moléculaire avec 4 Cl; dans ces conditions le dérivé complexe $\left[Zr\ (NH^3)^4\ Cl^4\right]$ que nous avons obtenu par chauffage à + 195° des dérivés ammoniés plus riches en NH^3, apparaît comme le support de ces dérivés qui ne seraient que des composés d'addition de formule :

$[Zr\ (NH^3)^4\ Cl^4]$, 5 NH^3 correspondant à $ZrCl^4$, 9 NH^3

$[Zr\ (NH^3)^4\ Cl^4]$, 4 NH^3 — — $ZrCl^4$, 8 NH^3

$[Zr\ (NH^3)^4, Cl^4]$, 2 NH^3 — — $ZrCl^4$, 6 NH^3

Il y a lieu d'attribuer la même formule de constitution à $ZrCl^4$, 6 NH^3 obtenu à + 125° et $ZrCl^4$, 6 NH^3 stable dans le vide sec, ces deux composés ayant sensiblement la même chaleur de formation.

8. — Les résultats que nous avons obtenus rapprochent le zirconium des métalloïdes de la 4e famille dont plusieurs chlorures ammoniacaux sont isomères de ceux que nous avons étudiés :

Zirconium	Thorium	Titane	Silicium	Formules générales
$ZrCl^4$, 8 NH^3	»	Ti Cl^4, 8 NH^3	»	M Cl^4, 8 NH^3
$ZrCl^4$, 6 NH^3	Th Cl^4, 6 NH^3	Ti Cl^4, 6 NH^3	Si Cl^4, 6 NH^3	M Cl^4, 6 NH^3
$ZrCl^4$. 4 NH^3	Th Cl^4, 4 NH^3	Ti Cl^4, 4 NH^3	»	M Cl^4, 4 NH^3

Parmi les composés d'addition MCl^4, 6 NH^3 apparaît comme la condensation la plus constante et la mieux définie.

9. — Il eût été intéressant de déterminer la constitution du dérivé tétra-ammonié $ZrCl^4$, 4 NH^3 par l'application de certaines méthodes physico-chimiques : conductibilité électrique et cryoscopie de sa dissolution en particulier.

Le dénombrement des ions m'aurait vraisemblablement conduit à attribuer à cette combinaison une constitution expliquant son mode de décomposition par la chaleur. Malheureusement l'altération de ce produit par l'eau m'a empêché d'utiliser ces techniques aussi précises qu'élégantes.

J'ai pu cependant constater la curieuse action désagrégeante de l'eau, réaction que les résultats analytiques permettent de traduire par l'équation suivante :

$$2\ ZrCl^4,\ 4\ NH^3 + H^2O = Zr(OH)^4 + Zr(OH)^2.Cl^2 + 2\ NH^3 + 6\ NH^4.Cl$$

J'ai trouvé en effet dans la dissolution les quantités suivantes de chlore et de zirconium :

	Analyse	Théorie
Zr °/₀	15,24	15.08
Cl °/₀	46,85	47.20

D'autre part l'analyse du résidu insoluble m'a révélé la présence de zircone; la richesse en Zr est :

	Analyse	Théorie
Zr °/₀	14,65	15.08

L'emploi de méthodes par voie sèche seules m'était donc permis : méthode des volumes moléculaires et méthode magnétique ; mais au moment où j'allais entreprendre ces mesures, j'ai été appelé à diriger la section de chimie du Laboratoire de la V^{e} armée, ce qui m'a mis dans l'impossibilité de pratiquer ces nouvelles recherches.

Néanmoins ma conviction, fondée sur le mode de décomposition du dérivé tétra-ammonié, est que la constitution de cette combinaison est celle d'un chlorhydrate de zirconium tétramide $Zr(NH^2)^4$, 4 HCl ; d'ailleurs dès que les circonstances le permettront je reviendrai sur cette question avec l'espoir de l'élucider complètement.

CHAPITRE II

PREMIÈRE PARTIE

Amidure $Zr(NH^2)^4$ et Imidure $Zr(NH)^2$ de Zirconium.

1. — J'ai montré qu'à + 195° les chlorures de zirconium ammoniacaux aboutissaient au dérivé ammonié $ZrCl^4$, 4 NH^3.

Ce résultat étant conforme avec celui obtenu avec les chlorures ammoniacaux de titane et de thorium, il nous a paru intéressant de rechercher si l'action ménagée de la chaleur pourrait permettre de préparer un amidure (ou zirconium tétramide), susceptible de donner un imidure et finalement l'azoture Zr^3N^4 correspondant à Ti^3N^4 et Th^3N^4.

2. — A cet effet nous avons élevé progressivement la température et observé qu'il ne se dégageait plus de gaz ammoniac mais du gaz chlorhydrique ; en cherchant à analyser quantitativement cette décomposition, nous avons constaté entre 225° et 250° le départ de 4 molécules de HCl avec formation de l'amidure $Zr(NH^2)^4$.

$$\underset{\text{P. m.} = 300,6}{Zr(NH^2)^4, 4\,HCl} = \underset{(90,6 + 56 + 8) = 154,6}{Zr(NH^2)^4} + \underset{146}{4\,HCl}$$

Perte en HCl p. 100 :

$$\begin{cases} \text{analyse} \ldots\ldots\ldots\ldots & 48,27\ \% \\ \text{théorie} = 146 \times \dfrac{100}{300,6} = & 48,56\ \% \end{cases}$$

L'analyse de l'amidure a fourni les résultats suivants :

Zr p. 100 :

$$\begin{cases} \text{analyse} \ldots\ldots\ldots\ldots & 58,21\ \% \\ \text{théorie} = 100 \times \dfrac{90,6}{154,6} = & 58,60\ \% \end{cases}$$

N p. 100 :

$$\begin{cases} \text{analyse} \ldots\ldots\ldots\ldots & 36,07\ \% \\ \text{théorie} = 100 \times \dfrac{56}{154,6} = & 36,22\ \% \end{cases}$$

Cette décomposition effectuée dans un courant de NH^3 sec, puis dans une atmosphère d'hydrogène a donné des résultats identiques.

3. — Il était vraisemblable d'admettre qu'à une température plus élevée l'amidure se transformerait en imidure par perte de 2 molécules de NH^3 ; c'est bien en effet ce que nous avons pu constater, mais il nous a été impossible d'isoler un imidure pur, conforme à l'équation théorique de décomposition :

$$\underset{\text{P. m} = 154,6}{Zr\,(NH^2)^4} = \underset{(90,6 + 28 + 2) = 120,6}{Zr\,(NH)^2} + \underset{34}{2\,NH^3}$$

$$\text{Zr p. 100 : théorie} = 100 \times \frac{90,6}{120,6} = 75,13\ \%$$

$$\text{N p. 100 : théorie} = 100 \times \frac{28}{120,6} = 23,21\ \%$$

Le produit obtenu a toujours été trouvé mélangé d'une faible quantité d'azoture, accentuant à l'analyse le taux du zirconium au-dessus du maximum théorique de 75, 13 %.

Cette opération renouvelée dans un courant de NH^3 sec, puis dans une atmosphère d'hydrogène, en partant des dérivés ammoniés à 9, 8, 6 et 4 NH^3 a conduit aux mêmes résultats qu'avec l'amidure.

CHAPITRE II

DEUXIÈME PARTIE

Azoture de Zirconium Zr^3N^4.

1. — Deux azotures de zirconium ont été signalés : Zr^2N^3 et Zr^3N^8.

Le premier d'après Mallet (1) s'obtiendrait en petits cristaux cubiques jaunes, brillants, par chauffage au rouge du chlorure de zirconium (ou du métal lui-même), soit dans un courant de NH^3 sec, soit dans du cyanogène sec.

Quant au second, il aurait été obtenu par Wöhler (2) en poudre amorphe, soluble dans l'acide fluorhydrique, en décomposant par un courant d'azote le composé $Zr\,Cl^4$, 8 NH^3.

Enfin Mallet signale que l'azoture obtenu en dirigeant un courant de cyanogène sur du zirconium chauffé au rouge, serait un mélange de Zr^2N^3 et Zr^3N^8.

2. — En poursuivant l'étude de l'action de la chaleur sur les dérivés ammoniés de $ZrCl^4$ — avec caractérisation entre 225° et 250° de l'amidure, puis de l'imidure mélangé d'une faible quantité d'azoture — nous avons constaté vers + 350° que la décomposition de l'imidure était complète et aboutissait à l'azoture $Zr^3\,N^4$ (3).

Cet azoture est blanc-grisâtre, insoluble et inaltérable par l'eau ; la potasse en fusion le décompose en zircone avec dégagement d'ammoniac.

Les équations qui président à sa formation peuvent être interprétées de la manière suivante :

Chlorhydrate de zirconium tétramide :

$$Zr\,(NH^2)^4,\ 4\,H\,Cl = 4\,H\,Cl + Zr\,(NH^2)^4$$

Amidure (zirconium tétramide) :

$$Zr\,(NH^2)^4 = 2\ NH^3 + Zr\,(NH)^2 \text{ impur}$$

Imidure (zirconium di-imide) :

$$3\,Zr\,(NH)^2 = 2\ NH^3 + Zr^3\,N^4$$

$$P.m = (3 \times 120{,}6) = 361{,}8 \qquad (271{,}8 + 56) = 327{,}8$$

---

(1) Mallet, *Am. J. Soc.*, t. 28 ; 1859, p. 346.

(2) Wöhler, *Am. chem. Pogg.*, t. 48 ; 1839, p. 94.

(3) P. Bruère et Ed. Chauvenet, *C. R. Ac. Sc.*, t. 167, 29 juillet 1918, p. 201.

L'azoture a donné à l'analyse les résultats suivants :

$$\text{Zr p. 100} \begin{cases} \text{analyse} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & 82{,}75\ \% \\ \text{théorie} = 100 \times \dfrac{271.8}{327.8} = & 82{,}91\ \% \end{cases}$$

$$\text{N p. 100} \begin{cases} \text{analyse} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & 16{,}82\ \% \\ \text{théorie} = 100 \times \dfrac{56}{327.8} = & 17{,}08\ \% \end{cases}$$

3. — Les résultats précédents se trouvant en désaccord avec ceux de nos devanciers nous avons repris en partie leurs travaux, puis nous avons comparé le pourcentage théorique en zirconium et en azote des différents azotures, ainsi que de l'imidure et de l'amidure susceptibles d'influencer par leur présence le taux du zirconium trouvé à l'analyse.

		Théorie p. 100	
		Zr	N
Azotures	$Zr^2\ N^3$	81,18	18,82
	$Zr^3\ N^8$	70,82	29,18
	$Zr^3\ N^4$	82,90	17,08
Imidure	$Zr\ (NH)^2$	75,13	23,21
Amidure	$Zr\ (NH^2)^4$	58,60	36,22

Nous remarquons tout d'abord que l'azoture de Wöhler $Zr^3\ N^8$ renfermerait 70,82 % de zirconium, nombre qui n'est pas très éloigné de 75,13 % qui correspond à l'imidure ; il est donc possible que le produit de Wöhler n'était autre qu'un imidure, mélangé d'amidure dont le taux en Zr n'est que de 58,6 %.

$$\text{Zr \%} \begin{cases} \text{de l'imidure} \ldots\ldots Zr\,(NH)^2 \ldots\ldots\ldots & = 75{,}13\ \% \\ \vee & \\ \text{d'un mélange (imidure + traces d'amidure) correspondant à } Zr^3\,N^8 \ldots\ldots\ldots\ldots & = 70{,}82\ \% \\ \vee & \\ \text{de l'amidure} \ldots\ldots Zr\,(NH^2)^4 \ldots\ldots\ldots & = 58{,}60\ \% \end{cases}$$

D'autre part, en chauffant $ZrCl^4$ dans un courant de NH^3 sec et en opérant sur le composé $ZrCl^4$, 8 NH^3 dans un courant d'azote

sec, à des températures différentes et comprises entre 350° et 650° nous avons toujours obtenu le même azoture $Zr^3 N^4$.

Il est donc probable que le zirconium ne fournit qu'un seul azoture $Zr^3 N^4$ et que les autres azotures $Zr^2 N^3$ et $Zr^3 N^8$ n'existent pas; ce résultat est en accord avec la tétravalence constante de cet élément.

CONCLUSIONS

En résumé, l'étude de l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de zirconium pur et anhydre, m'a conduit aux résultats suivants :

1. — J'ai obtenu dans une atmosphère d'ammoniac sec et à la température ordinaire, le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 9 NH^3 poudre blanche, légère, stable en vase clos, insoluble dans l'eau, soluble dans la solution d'acide chlorhydrique double normale.

2. — Par l'action ménagée de la chaleur (distillation sèche au bain d'huile) sur ce chlorure de zirconium ammoniacal j'ai obtenu :

à 125° le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 6 NH^3
à 195° — — $ZrCl^4$, 4 NH^3

3. — J'ai vérifié que l'action de NH^3 sec sur $ZrCl^4$ en suspension dont l'éther anhydre, donnait lieu (comme le signale Mattews) à la fixation de 8 molécules de NH^3.

Je n'ai pas observé d'autre part l'absorption à froid de 2 molécules et à chaud de 4 molécules de NH^3 par $ZrCl^4$.

4. — En faisant agir le vide sec sur $ZrCl^4$, 9 NH^3 et $ZrCl^4$, 8 NH^3 j'ai recueilli un dérivé ammonié $ZrCl^4$, 6 NH^3 sensiblement inodore, identique à celui obtenu à + 125° par distillation sèche.

5. — L'action de la chaleur m'a permis de différencier les dérivés ammoniés obtenus en deux groupes :

1° Composés d'addition { $[ZrCl^4, 4\ NH^3], 5\ NH^3$; $[ZrCl^4, 4\ NH^3], 4\ NH^3$; $[ZrCl^4, 4\ NH^3], 2\ NH^3$ } chlorures ammoniacaux abandonnant du gaz NH^3 par chauffage à + 125° et + 195°.

2° Dérivé complexe $ZrCl^4$, 4 NH^3 qui ne peut céder NH^3 qu'après avoir libéré la totalité de son chlore entraînant une dislocation de la molécule.

6. — J'ai déterminé les chaleurs de formation des dérivés ammoniés de $ZrCl^4$, sauf en ce qui concerne $ZrCl^4$, 8 NH^3 dont on ne peut séparer les traces d'éther qu'il retient sans le décomposer partiellement); les résultats obtenus suivent la progression suivante :

$ZrCl^4$, 9 NH^3		$20^c,28$
$ZrCl^4$, 6 NH^3	obtenu par le vide sec	$24^c,23$
	— à + 125°	$24^c,89$
$ZrCl^4$, 4 NH^3		$30^c,37$

Au cours de ces déterminations, j'ai dû mesurer la chaleur spécifique de la solution d'acide chlorhydrique double normale, soit 0,818.

7. — J'ai montré que ce sont les 4 premières molécules de NH^3 fixées sur $ZrCl^4$ qui dégagent le plus de chaleur et que cette affinité rend vraisemblable l'existence du Cation complexe $\left[Zr\equiv(NH^3)^4\right]^{\cdots\cdot}$ en équilibre moléculaire avec 4 Cl dans le dérivé $Zr\,Cl^4$, 4 NH^3, terme final du chauffage à + 195° des chlorures de zirconium ammoniacaux.

8. — J'ai observé que l'action désagrégeante de l'eau sur $ZrCl^4$, 4 NH^3 donnait lieu à un précipité de Zircone hydratée par l'excès de NH^3 libéré dans la solution ; celle-ci renferme en outre de l'oxychlorure de zirconium et du chlorure d'ammonium.

Ce mode de décomposition m'a conduit à envisager le dérivé ammonié $ZrCl^4$, 4 NH^3 comme un chlorhydrate de zirconium tétramide $Zr\equiv(NH^2)^4$, 4 H Cl; je me propose d'élucider ultérieurement cette question par voie sèche, la cryoscopie et la conductibilité électrique n'étant pas applicables.

9. — J'ai fait remarquer que la tétravalence du zirconium, nettement affirmée dans la série des dérivés ammoniés que j'ai obtenus, permettait d'établir un rapprochement avec le titane et le thorium dont les dérivés ammoniés MCl^4, 6 NH^3 et MCl^4, 4 NH^3 sont similaires.

En outre, de même que le thorium, le zirconium s'éloigne des terres rares trivalentes par l'impossibilité de régénérer le chlorure anhydre à partir des combinaisons ammoniées.

10. — Nous avons pu enfin rapprocher le zirconium des métalloïdes de la 4e famille et notamment du carbone, en préparant l'amidure, l'imidure et l'azoture de cet élément.

L'imidure obtenu a toujours donné à l'analyse des traces d'azoture par l'impossibilité de limiter la décomposition de l'amidure au départ théorique de 2 molécules de NH^3.

Ces recherches ont permis d'établir que les azotures Zr^2N^3 et Zr^3N^8 n'existent pas et que seul Zr^3N^4 est en accord avec la tétravalence constante du zirconium.

Vu et approuvé :

Besançon, le 1er décembre 1918,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. FOURNIER

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 2 décembre 1918.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
F. DUMAS

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

HYDROSOLS A MICELLES MÉTALLIQUES OU MÉTALLOÏDIQUES
(métaux colloïdaux).

Vu et approuvé :

Besançon, le 2 décembre 1918.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. FOURNIER

Vu et permis d'imprimer :

Besançon, le 2 décembre 1918.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
F. DUMAS

MACON, PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS

MACON, PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS.